

导电高聚物的三阶非线性光学效应¹⁾

万梅香

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

最近, 导电高聚物作为具有快速响应和大的 $\chi^{(3)}$ 的非线性光学材料的希望引起了足够的重视, 这是因为它可能在快速光开关、非线性记忆和光晶体管等上获得应用。导电高聚物的三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$, 在 10^{-9} — 10^{-12} esu 范围之内, 并强烈地依赖于主链结构、高聚物链的构向和取向、共轭长度、取代基种类、掺杂程度和聚合条件等, 所观察到的非线性光学效应是本征的, 它可能与孤子、极化子和双极化子的光激发有关。本文讨论导电高聚物的三阶非线性光学效应的特性、来源、分子设计、研究进展和展望。

Abstract

The promise of conducting polymers exhibiting fast response nonlinear optical behaviour with large $\chi^{(3)}$ has recently aroused great interest because of their application in fast optical switches, nonlinear memories and optical transistors. It has been reported that the third harmonic susceptibility $\chi^{(3)}$ of conducting polymers is in the 10^{-9} — 10^{-12} esu regime depending on the structure of the main chain, conformation and direction of the polymer chain, conjugation length, substitution, doping level, polymerization conditions etc. It has been suggested that the nonlinear optical properties observed in conducting polymers are intrinsic and might be related to photoexcitation of solitons, polarons and bipolarons. In this review the characteristics, origin, molecular design, research progress and prospect of third order nonlinear optical effects of conducting polymers are discussed.

最近几年, 实验上发现导电高聚物具有光诱导吸收 (photoinduced absorption)、光诱导漂白 (photoinduced bleaching) 和光致发光 (photoluminescence) 等非线性光学效应而且具有非线性系数高和响应速度快 (10^{-13} s)^[1] 等特点。这些结果说明这类高聚物在吸收光后, 它们的振子强度发生了很大的偏移。由于导电高聚物具有非常大的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 和快的响应速度, 因而显示了它在光计算机和光通信中的应用前景, 故近年来世界各国对导电高聚物的三阶非线性光学效应的研究极感兴趣, 并取得了明显的进展。

本文讨论导电高聚物三阶非线性光学效应的特点、来源、分子设计以及主要的研究进展和展望。

一、三阶非线性光学效应 (THG) 的来源

通常, 在光电场作用下, 构成物质的质点的正负电荷分离而产生偶极子, 这种现象称为光极化。光极化率可分为分子微观极化率和宏观极化率两种, 两者的数学表达式为

$$P_{\text{总}} = \alpha E_1 + \beta E_1 + \gamma E_1, \quad (1)$$

$$P_{\text{总}} = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E, \quad (2)$$

其中 α , β , γ 分别为一阶、二阶和三阶分子超极化率; $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别为一阶、二阶和三阶非线性极化率; E 和 E_1 分别为外加光电场和

1) 国家科学技术委员会资助项目。

局部电场强度。值得指出的是,(1)式是根据量子力学处理而得到的分子微观极化率,而(2)式是微观偶极矩经量子统计后的结果。显然,由于宏观极化偶极矩的出现,则在介质中产生了由麦克斯韦方程所描述的新电场,此电场与外加的光电场共同作用于光介质,使在光介质中传播的光波频率及相位发生了变化,从而产生了高次谐波和光频混合等各种非线性光学效应。所以,非线性光学效应是来源于非线性的光极化现象。

导电高聚物具有 π -电子共轭主链^[2]。由于 π -电子的非定域化而易于极化,因此建立电荷位移极化所需要的时间很短 (10^{-13} — 10^{-14} s)。所以,导电高聚物的三阶非线性光学效应应具有非线性系数高和响应速度快 (10^{-13} s)^[4]的特点。

由于导电高聚物多为一维链结构,故这些体系比较容易发生结构无序,从而控制电子的元激发与链的无序相联系。所以,导电高聚物中孤子(soliton)、极化子(polaron)和双极化子(bipolaron)应是主要的元激发。关于孤子、极化子和双极化子的概念及论述已有许多报道^[3,4],本文不再多述。但是,为了更好地了解导电高聚物的非线性光学效应的实质,作者对这些元激发之间的区别以及内在联系分别列于表1和表2中。显然,无论是孤子、极化子还是双极化子,其本质都是在能隙里的定域态,是电子与晶格相互作用的结果。大量的实验证明,孤子、极化子和双极化子可由施主或受主掺杂引起,也可以通过光激发形成电子-空穴对,然后由电子-空穴对的注入而形成。

关于导电高聚物的三阶非线性光学效应的产生机制,A. J. Heeger^[4]认为导电高聚物在强激光脉冲的照射下,价带上的电子吸收光子后从价带跃迁到导带,此间的振子强度完全是带间吸收 ($h\omega_1$)。也就是说,光激发后立即形成电子-空穴对,而所形成的电子-空穴对的注入会在光声子周期(10^{-13} s)内形成孤子、极化子和双极化子,从而使振子强度从 $h\omega_1$ 移至 $h\omega_s$ (或 $h\omega_1, h\omega_2$ 等),使振子强度发生变化(见图1)。所以,在导电高聚物中所观察到的高非

表1 孤子、极化子和双极化子的区别

孤 子				
孤子性质	电荷	自旋	激发能	有效质量
中性	0	$\pm 1/2$		$6m$
正	$+e$	0	$\frac{2}{\pi} \Delta^*$	$6m$
负	$-e$	0	$\frac{2}{\pi} \Delta^*$	$6m$

极化子和双极化子

	极化子			双极化子	
	正	负	中	正	负
电荷	$+e$	$-e$	0	$+2e$	$-2e$
n^+	0		0	0	2
n^-	1	2	2	0	2
自旋	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	0	0	0

* m 为电子质量, Δ 为能隙宽度 ($\Delta = E_g/2$)。

表2 孤子、极化子和双极化子之间的联系

中性孤子+正电孤子→正电极化子
 中性孤子+负电孤子→负电极化子
 中性孤子+中性孤子→中性极化子
 两个正电极化子→正电双极化子
 两个负电极化子→负电双极化子

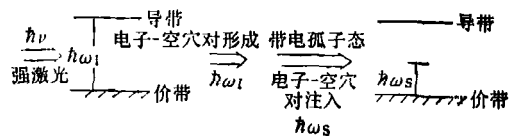


图1 导电高聚物三阶非线性光学效应产生机理的示意图

线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 和快速响应的非线性光学效应是本征的。它来自准一维体系的电子-声子相互作用,它与孤子、极化子或双极化子的形成密切相关。A. J. Heeger 的上述物理模型^[5]与 SSH 理论相吻合。

二、三阶非线性光学效应的分子设计

C. Saukret^[6] 用一个简单的一维电位模型成功地解释了共轭高聚物体系的大 π -电子对 $\chi^{(3)}$ 的贡献。在这个模型中,共轭高聚物的三阶

分子超极化率 γ 是沿高聚物链方向 (Z) 最大, 其最大值为

$$\gamma_{zzzz} \propto \frac{e^{10}}{\sigma} \left(\frac{a_0}{d} \right)^3 \frac{1}{E_g^6}, \quad (3)$$

其中 a_0 为玻尔半径, d 为平均的 C—C 距离, σ 为每链的横截面积, E_g 为禁带宽度. 由(3)式看出: 有效的 π -电子共轭程度越大和禁带宽度越小, 则引起的 γ_{zzzz} 值就越大. 轨道转移模型^[7]的分析表明, π -电子轨道对共轭的 π -电子体系的高聚物的 $\chi^{(3)}$ 的贡献是主要的. 如表 3 所示, 随着有效共轭度的增加, γ_{zzzz} 也增加. 同时, 计算结果说明 γ 是高度各向异性的, 其最大的分量是沿链方向, 其值随链长的增加而增加. 因此, 综上所述, 提高 π -电子共轭程度和降低能隙是提高导电高聚物 $\chi^{(3)}$ 的有效途径.

表 3 共轭 π -电子体系高聚物的 γ_{zzzz} 与 π -电子共轭度的关系

分 子	γ_{zzzz} (esu)
C_2H_2	-4.2×10^{-38}
C_4H_4	$+2.9 \times 10^{-37}$
C_6H_6	$+2.6 \times 10^{-37}$
C_8H_8	$+9.0 \times 10^{-37}$
$C_{10}H_{10}$	$+2.8 \times 10^{-37}$

三、进展与展望

1. 聚乙炔

A. J. Heeger^[8] 对聚乙炔的三阶非线性光学效应进行了详细的研究. 他们发现当反式-聚乙炔 [$trans-(CH)_x$] 拉伸取向后, 沿取向方向的 $\chi^{(3)}$ 值达 $(4.0 \pm 2.0) \times 10^{-10}$ esu, 并且拉伸后观察到非线性光学效应的各向异性, 即 $\chi_{yy}^{(3)}/\chi_{xx}^{(3)} > 30$ ^[8], 同时他们还发现聚乙炔的三阶非线性效应与它的构向有关, 即反式-聚乙炔的 $\chi^{(3)}$ 值要比顺式-聚乙炔 [$cis-(CH)_x$] 高 15—20 倍.

A. F. Garito^[9] 等的研究表明, 聚乙炔的 $\chi^{(3)}$ 值与聚二乙炔相当, 为 10^{-9} esu, 其三阶分子超极化率 γ 随共轭度的增加而增加, 即 $\gamma \propto n^5$, 并发现当重复单元大于 25 (大约 60 Å)

后, $\chi^{(3)}$ 不再增加. 他们认为, 减少活化能和增加自旋相互作用有利于提高 γ 值.

2. 聚噻吩

聚噻吩 (polythiophene) 是另一类典型的导电高聚物. T. Sugiyama^[10] 等用 Maker 条纹的方法测得在 1.907 μm 基频下的 $\chi^{(3)}$ 值为 3.5×10^{-10} esu. 最近, K. S. Wong^[11] 用 DFWM 方法测得 $\chi^{(3)}$ 为 5×10^{-10} esu (基频为 0.63 μm). B. C. Hess^[12] 等最近的研究结果表明, 三位取代的聚噻吩 [poly (3-hexyle-thiophene)] 的吸收带和光诱导发光带均随压力的增加而发生红移, 并且发光效率随压力的增加而指数下降; 这可能与压力引起的有序和链间的耦合有关. D. Fichou 等研究了聚噻吩的齐聚物 ($n = 2-8$) 的三阶非线性效应, 发现 $\chi^{(3)}$ 依赖于其共轭长度 ($\chi_0^{(3)}/\chi_8^{(3)} \approx 10$) 并与齐聚物的构向有关. J. L. Sauvajol^[13] 系统地研究了聚噻吩的光诱导发光现象, 发现它具有两个发光中心, 其中 $E_{PL}^1 = 1.96\text{eV}$ 为发光中心激发, 而 $E_{PL}^2 = 1.83\text{eV}$ 为结构缺陷或掺杂剂引起的发光中心. 他们还发现当聚噻吩暴露于空气或掺杂后其发光强度明显降低.

3. 聚苯胺

聚苯胺 (polyaniline) 是当今导电高聚物的研究热点. A. J. Epstein^[14] 已发现聚苯胺有光诱导吸收、光诱导漂白和光致发光现象, 这些实验结果均表明, 聚苯胺具有很强的非线性光学效应. K. S. Wong^[11] 等用 DFWM 方法测得在 0.63 μm 基频下的 $\chi^{(3)}$ 值为 5×10^{-10} esu. 作者等用 Maker 条纹方法测得聚苯胺的中间态 (emeraldine base form) 的 $\chi^{(3)}$ 值为 2.56×10^{-11} esu, 并用 DFWM 方法系统地研究了聚苯胺在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中的三阶非线性效应与溶液浓度、质子化程度、掺杂剂的性质以及碱处理等条件的关系.

4. 其他

关于其他导电高聚物的三阶非线性也有些报道. 例如, D. N. Rao^[15] 等报道 poly-(p-phenylene benzobithiazole) 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $5.4-9 \times 10^{-12}$ esu, Kajzari^[16] 等用 Maker 条纹方

微重力条件下流体相变和临界现象

孙 社 伟

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

研究流体相变及临界现象对今后化学工程的发展有重大意义。由于各种具有临界点的体系在各自临界点有一些共同的实验特征和极相似的临界现象, 而流体的研究在实验上又有独特方便之处, 所以可作为普适性研究将理论及实验结果推广到固体。微重力条件下的流体相变及临界现象研究提供了十分靠近临界点的最佳实验条件, 本文介绍了这方面研究工作的物理意义及进展。

一、研究流体相变和临界现象的物理意义

微重力条件下流体相变和临界现象的研究对固体物理、流体物理以及物理学其他领域的

法直接测得在 $1.06\mu\text{m}$ 基频下的聚硅烷 (poly-silane) 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-12}\text{esu}$, K. S. Wong^[11] 等用 DFWM 方法测得在 $0.63\mu\text{m}$ 基频下的聚二乙烯基硅烷 (polydiethyleny silane) 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $5 \times 10^{-10}\text{esu}$ 。

综上所述, 导电高聚物的三阶非线性效应强烈依赖于高聚物的主链结构、链的构向和取向、共轭长度、取代基的种类, 掺杂程度以及压力和聚合条件等因素, 其 $\chi^{(3)}$ 值均在 10^{-9} — 10^{-12}esu 范围内。所观察到的本征的和快速响应的 $\chi^{(3)}$ 来自一维体系的电子-声子相互作用, 它与孤子、极化子和双极化子密切相关。

但是, 导电高聚物的三阶非线性光学效应的研究仅仅是起步, 导电高聚物的结构与非线性光学效应的关系, 非线性光学效应的来源的本质, 它与孤子、极化子和双极化子元激发的内在联系以及它的器件化的应用探索等方面的研究还有待进一步的深入, 其关键是如何克服导电高聚物的高吸收, 可溶性以及在空气中的稳定性等问题。

发展有重要影响。这方面的研究成果将间接地带来长远的技术和经济效益, 虽然不能说空间实验本身能产生这些效益。

1. 流体相变及临界现象与其他学科之间的关系

研究流体相变和临界现象所涉及的许多课题与固体物理中类似课题紧密相关。在相变研

- [1] A. J. Heeger et al., *Synth. Met.*, **15**(1986), 95.
- [2] 万梅香, 物理, **19**(1990), 705.
- [3] R. R. Chance et al., *Handbook of Conducting Polymers*, ed. by T. A. Skotheim and Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, (1987), 823.
- [4] 孙鑫, 高聚物中的孤子和极化子, 四川教育出版社, (1987).
- [5] W. P. Su and J. R. Schrieffer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **77**(1980), 5626.
- [6] C. Saukret et al., *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1976), 956.
- [7] 山口 兆等, 化学, **42**(1987), 756.
- [8] M. Sinclair et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 10724; M. Sinclair et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 33.
- [9] J. R. Heflin et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988), 37.
- [10] T. Sugiyama et al., *Synth. Met.*, **28** (1989), C323.
- [11] K. S. Wong et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35** (1990), 711.
- [12] B. C. Hess et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35** (1990), 712.
- [13] J. L. Sauvajol et al., *Synth. Met.*, **28** (1989), C293.
- [14] A. J. Epstein et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Materials Research Society, **109**(1988), 313.
- [15] D. N. Rao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 387.
- [16] F. Kajzar et al., *J. Appl. Phys.*, **60** (1986), 3040.